

文章编号: 0258-7025(2007)07-1009-05

# 超短脉冲激光对无机硅材料的损伤

李玉华, 马法君, 戴能利, 杨 光, 陆培祥

(华中科技大学武汉光电国家实验室(筹), 光电子科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要** 通过控制作用于材料表面的激光能量和脉冲数量, 实验研究了 800 nm, 50 fs, 1 kHz 激光作用下融石英玻璃和硅片的破坏机制和损伤规律, 计算了材料的损伤阈值与脉冲能量以及脉冲数量的依赖关系, 并采用简化的理论模型计算了熔石英玻璃材料的损伤阈值与激光脉宽以及光子能量之间的依赖关系。对这两种无机硅材料在飞秒脉冲作用后的微区结构改变进行了扫描电子显微镜(SEM)测试, 研究了其形貌特征。结果表明, 硅片是由缺陷中的导带电子作为种子电子引发雪崩电离导致材料损伤, 而熔石英玻璃是由多光子电离激发出导带电子引发雪崩电离导致材料损伤。

**关键词** 材料; 无机硅; 损伤; 飞秒激光; 扫描电子显微镜

**中图分类号** TN 204 **文献标识码** A

## Ultra-Short Pulsed Laser-Induced Damage in Inorganic Silicon Materials

LI Yu-hua, MA Fa-jun, DAI Neng-li, YANG Guang, LU Pei-xiang

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optoelectronics Science and Engineering,  
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract** The femtosecond laser (800 nm, 50 fs, 1 kHz) induced damages in Si wafer and fused silica are studied by experiments. The morphologies of structural changes in the two inorganic silicon materials have been investigated by means of charge coupled device (CCD) camera and scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, the relationship of damage threshold to laser pulse duration and photon energy is studied. The main process during laser-induced damage in Si wafer is that avalanche ionization which is seeded by electrons due to defects, while that avalanche ionization is seeded by electrons excited by multi-photon ionization is the main process during laser-induced damage in fused silica. The energy deposition is initiated by multiphoton ionization rather than impurities or defects to start an electron avalanche in transparent materials.

**Key words** materials; inorganic silicon; damage; femtosecond laser; scanning electron microscopy

## 1 引 言

自 20 世纪 60 年代激光发明以来, 人们对电介质材料的激光破坏机制开展了广泛的研究<sup>[1~5]</sup>。近年来激光脉冲宽度已经达到几十个飞秒, 甚至几个飞秒<sup>[6~9]</sup>, 飞秒激光与材料的相互作用具备作用时间短、作用区域小的特点, 使得飞秒激光在超精细加工、光存储、微光子器件制造等方面有其独特的优势, 并具有潜在的应用价值。

超短脉冲激光对电介质材料破坏的实质是材料的导带电子在短时间内迅速累积到一个临界密度, 一旦超过临界密度就会产生材料的损伤<sup>[7]</sup>。人们普遍认为非金属材料在皮秒脉冲激光破坏时导带电子主要由雪崩电离提供, 多光子电离只提供雪崩电离的初始电子; 而对于几十飞秒的光脉冲虽然仍由雪崩电离控制, 但是光电离(多光子电离或者隧道电离)已经占有相当份额; 对于几个飞秒的超短脉冲激光, 光电离可能提供全部导带电子。但是事实上作

收稿日期: 2006-04-17; 收到修改稿日期: 2007-03-07

作者简介: 李玉华(1981—), 女, 博士研究生, 目前从事飞秒激光微细加工方面的研究工作。

E-mail: lsklab@mail. hust. edu. cn

导师简介: 陆培祥(1960—), 男, 浙江嘉兴人, 教授, 博士生导师, 目前从事激光与物质相互作用方面的研究工作。

E-mail: lupeixiang@mail. hust. edu. cn

为非理想晶体总会存在很多不同的点缺陷或者线缺陷,由于杂质中的电子的电离能远远低于价带中电子的电离能,这些缺陷有时候能够代替多光子电离(光电离)而提供初始电子。

实验研究了飞秒激光作用下融石英玻璃和硅片两种无机硅材料的破坏机制和损伤规律,并对其在飞秒激光辐照后的微区结构改变进行了扫描电子显微镜(SEM)的测试,研究了形貌特征。采用简化的理论模型研究了材料的破坏机制,探讨了激光作用下材料结构改变的物理机制,并提出了在某些材料中缺陷对损伤也起到了至关重要的作用的新观点。

## 2 实 验

采用华中科技大学激光技术国家重点实验室的钛宝石飞秒激光系统,激光输出中心波长为800 nm的线偏振光,脉冲宽度为50 fs,重复频率为1 kHz,最大的单脉冲输出能量为2 mJ。样品(硅片和融石英玻璃)放置在显微镜的样品台上,样品台通过计算机控制可作三维精密移动(精度为0.1  $\mu\text{m}$ )。激光束通过一显微物镜(4 $\times$ , 0.10NA)被聚焦成尺寸约为10  $\mu\text{m}$ 的光斑,垂直作用在样品表面上。通过计算机控制样品台的移动来调节样品的移动速率。作用于样品的激光能量通过一个半波片和一个偏振片进行连续调节,作用于样品的脉冲数量通过一个快门控制。实验中使用的硅片[111]面和融石英玻璃样品都做了表面抛光,其纯度分别为99.9999%, 99.9%。飞秒脉冲破坏之后的微区形貌采用光学显微镜和扫描电子显微镜分析。

## 3 结果与讨论

实验测量了两种无机硅材料在单脉冲和多脉冲飞秒激光作用下的表面损伤阈值,并给出了损伤阈值与脉冲数量的依赖关系(实验中,在200倍显微镜下材料表面出现可见的、永久性的结构改变定义为损伤)。采用1000个脉冲作用于材料表面,得到硅片表面的激光损伤阈值大约为0.08 J/cm<sup>2</sup>,而融石英玻璃表面的损伤阈值约为1.7 J/cm<sup>2</sup>。对硅片作了进一步实验,发现激光对硅片的损伤阈值与脉冲数量密切相关。使用聚焦后平均能量密度为0.04 J/cm<sup>2</sup>的激光脉冲对硅片照射300 s也可以使材料产生破坏,如图1所示。横坐标是辐照激光脉冲能量密度与1000个脉冲能够造成破坏的激光脉冲能量密度的比值,纵坐标为能够造成硅片破坏所

需要的时间(即脉冲数量)。由此可见,硅[111]表面的损伤阈值具有明显的脉冲累积效应。对融石英玻璃做了类似的实验,首先采用0.8 J/cm<sup>2</sup>的激光脉冲对材料表面持续照射3 min,然后测量该处的损伤阈值,发现损伤阈值基本不发生变化,即没有发现明显的脉冲累积效应,如图2所示。纵坐标是作用后材料的破坏阈值与作用之前的破坏阈值的比值。由于激光的脉冲宽度极短,只有50 fs,而且聚焦后的光斑很小,约为10  $\mu\text{m}$ 以下,可以估算出焦斑附近的温度能够在10<sup>-5</sup> s以内降低到室温左右,而实验中所采用激光脉冲的重复频率为1 kHz,脉冲之间的间隔为10<sup>-3</sup> s,所以在激光多脉冲作用时并不存在热累积效应。一个解释就是激光脉冲会对硅片表面有缺陷的点形成破坏,而这些点随着激光脉冲的增多而逐渐扩大,激光脉冲累积效应的实质是激光脉冲形成缺陷。

硅片表面的脉冲累积效应是因为在激光对硅片的作用过程中,虽然没有热累积效应,但是每一个激

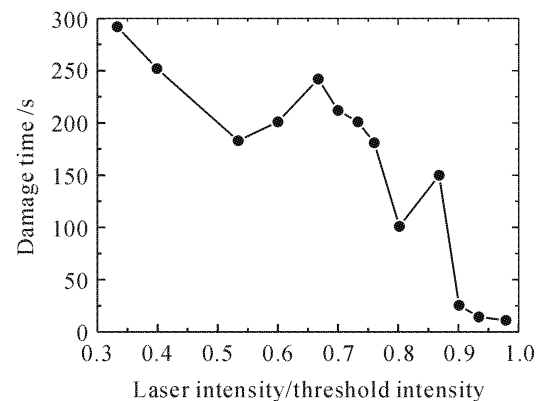


图1 不同强度激光对硅片表面产生破坏所需要的时间

Fig. 1 Damage time for silicon wafer as a function of laser intensity

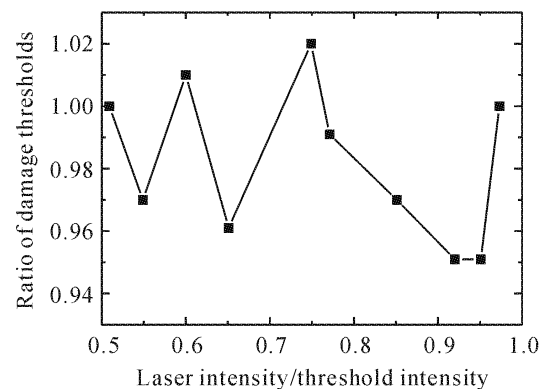


图2 不同强度激光照射3 min后融石英玻璃破坏阈值的变化

Fig. 2 Damage threshold for fused silica that has been induced by laser pulses for 3min as a function of laser intensity

光脉冲可能会对材料的表面形成一些缺陷。当然同时也可能使原来的缺陷扩大,而这些缺陷对于材料的破坏起到了至关重要的作用,同时也可以解释图 1 中比较大的误差是来源于材料表面缺陷的不均匀性。

激光作用熔石英玻璃材料的实验过程中没有发现显著的脉冲累积效应。这主要是因为影响融石英玻璃材料的激光损伤阈值的所有因素中,缺陷并

不是最重要的。可以从理论上分析融石英玻璃的损伤机制,在激光尤其是超短脉冲激光对材料的破坏中,导带电子密度起着重要的作用,一旦导带电子密度超过等离子体临界密度,激光强度就达到了破坏阈值强度,所以研究材料破坏的关键就是研究材料中导带电子的演化。

一般用一个普适方程来描述导带电子密度  $\rho_c(x,t)$  随时间的演化规律<sup>[4]</sup>

$$\frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} = \left[ \frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} \right]_{AI} + \left[ \frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} \right]_{PI} - \left[ \frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} \right]_{LOSS}, \quad (1)$$

(1)式右边的第一项表示雪崩电离所造成的导带电子密度的变化,第二项表示光电离所造成的导带电子密度的变化,第三项表示由于多种原因所造成的载流子数量的减少,其中包括:载流子的扩散、载流子复合和载流子被晶体缺陷捕获。如果激光脉冲小于 1 ps,那么最后一项可以忽略<sup>[4]</sup>。

如果采用简化的两能级系统并且忽略最后一项,(1)式可以变为

$$\frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} = \eta(E)\rho_c(x,t) \left[ 1 - \frac{\rho_c(x,t)}{\rho_a(x,t)} \right] + w_{PI}(E) \left[ 1 - \frac{\rho_c(x,t)}{\rho_a(x,t)} \right], \quad (2)$$

式中  $E$  为电场强度, $\eta(E)$  为雪崩电离系数, $w_{PI}(E)$  为光电离系数, $\rho_a(x,t)$  为价带电子密度。在计算中, $\eta(E)$  采用 Thornber 雪崩电离系数<sup>[10]</sup>

$$\eta(E) = \frac{v_s e E}{\Delta} \exp \left\{ - \frac{E_i}{E[1 + (E/E_p)] + E_{KT}} \right\}, \quad (3)$$

其中  $v_s$  为饱和漂移速度(约  $2 \times 10^7$  cm/s), $e$  为电子电荷, $\Delta$  为禁带宽度, $E_i$ , $E_p$  和  $E_{KT}$  ( $E_{KT} = E_i k_B T / \Delta$ ) 分别为载流子克服电离散射、光学声子散射和热散射效应所需的电场强度。可以看出当  $E > \sqrt{E_p E_i}$  时, $\eta(E) \propto E \propto I^{1/2}$ 。对于  $w_{PI}(E)$ ,计算中采用 Keldysh 晶体光电离系数<sup>[11]</sup>

$$w_{PI}(E) = \frac{2\omega}{9\pi} \left( \frac{\omega m}{\sqrt{\gamma_1} \hbar} \right)^{3/2} Q(\gamma, x) \times \exp \left[ - \pi \langle x + 1 \rangle \frac{\kappa(\gamma_1) - \xi(\gamma_1)}{\xi(\gamma_2)} \right], \quad (4)$$

式中  $\omega$  为激光频率, $m = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  为电子与空穴的约化质量, $\gamma = \frac{\omega \sqrt{m\Delta}}{eE}$  为固体的 Keldysh 参数, $\gamma_1 =$

$$\frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2}, \quad \gamma_2 = 1 - \gamma_1 = \frac{1}{1 + \gamma^2}, \quad Q(\gamma, x) = \sqrt{\frac{\pi}{2\kappa(\gamma_2)}} \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ - n\pi \frac{\kappa(\gamma_2) - \xi(\gamma_2)}{\xi(\gamma_1)} \right] \times$$

$$\Phi \left[ \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2\langle x + 1 \rangle - 2x + n}{\kappa(\gamma_2) \xi(\gamma_2)}} \right], \quad x = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta}{\hbar \omega} \frac{\sqrt{1 + \gamma^2}}{\gamma} \xi \left( \frac{1}{1 + \gamma^2} \right), \quad \Phi(z) = \int_0^z \exp(y^2 - z^2) dy, \quad \kappa, \xi \text{ 分别为第一类和}$$

第二类完全椭圆积分, $\langle x + 1 \rangle$  为  $x + 1$  的整数部分,根据多光子电离普遍方程可以知道  $w_{PI}(E) \propto E^{2n} \propto I^n$ ,其中  $n$  为发生多光子电离所必需的光子数。

设激光随空间、时间的强度为  $I(x,t) = I_0 a(x)b(t)$ , (2) 式变为

$$\frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} = \eta(I_0) \sqrt{a(x)b(t)} \rho_c(x,t) \left[ 1 - \frac{\rho_c(x,t)}{\rho_a(x,t)} \right] + w_{PI}(I_0) [a(x)b(t)]^n \left[ 1 - \frac{\rho_c(x,t)}{\rho_a(x,t)} \right]. \quad (5)$$

假设激光是一个方形脉冲,即  $b(t) = 1$ ; 又因为价带电子减少的数量等于导带电子增加的数量,即

$$\frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial \rho_a(x,t)}{\partial t}, \text{ 那么(5)式可以简化为}$$

$$\frac{\partial \rho_a(x,t)}{\partial t} = \eta(I_0) a^{1/2}(x) \rho_c(x,t) \left[ 1 - \frac{2\rho_c(x,t)}{\rho_{a0}(x)} \right] + w_{PI}(I_0) a^n(x) \left[ 1 - \frac{2\rho_c(x,t)}{\rho_{a0}(x,t)} \right]. \quad (6)$$

式中  $\rho_{a0}$  为初始价带电子密度。

根据能量守恒和光子与载流子之间的比例关系,可以得到

$$\nabla \cdot \left[ \frac{I(x,t)}{\hbar \omega} \right] + N \frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} = 0, \quad (7)$$

式中  $N = \frac{\langle \epsilon \rangle + \Delta}{\hbar\omega}$ ,  $\langle \epsilon \rangle$  为在等离子体中电子的平均能量,  $\hbar\omega$  为光子能量。对于纳秒脉冲, 存在等离子体温度的动态平衡, 价带和导带电子布局数服从玻尔兹曼分布<sup>[12]</sup>。

一维情况时(7)式可以简化为

$$\frac{1}{N\hbar\omega} \frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -\frac{\partial \rho_c(x,t)}{\partial t} \tag{8}$$

解微分方程(6)和(8), 可以得到等离子体电子密度

$$\rho_c(x,t) = \frac{\rho_{a0}(W + H\rho_{c0}) \exp\left[\left(\frac{2W}{\rho_{a0}} + H\right)t\right] - W(\rho_{a0} - 2\rho_{c0})}{2(W + H\rho_{c0}) \exp\left[\left(\frac{2W}{\rho_{a0}} + H\right)t\right] + H(\rho_{a0} - 2\rho_{c0})} \tag{9}$$

式中  $\rho_{c0}$  为初始导带电子密度,  $W = a^n(x)\omega_{PI}(I_0)$ ,  $H = a^{1/2}(x)\eta(I_0)$ 。  $x = 0, a(x) = 1$  处  $\rho_c(x,t) = \rho_{cr}$ , 可以得到破坏阈值, (9)式变为

$$\rho_{cr}(0,\tau) = \frac{\rho_{a0}(W_{th} + H_{th}\rho_{c0}) \exp\left[\left(\frac{2W_{th}}{\rho_{a0}} + H_{th}\right)\tau\right] - W_{th}(\rho_{a0} - 2\rho_{c0})}{2(W_{th} + H_{th}\rho_{c0}) \exp\left[\left(\frac{2W_{th}}{\rho_{a0}} + H_{th}\right)\tau\right] + H_{th}(\rho_{a0} - 2\rho_{c0})} \tag{10}$$

式中  $\tau$  为激光的脉冲宽度,  $W_{th} = \omega_{PI}(F_{th})$ ,  $H_{th} = \eta(F_{th})$ ,  $F_{th}$  为破坏阈值, 一般情况下  $\rho_{cr} = 1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

由(10)式可以计算出不同脉宽条件下, 激光光子能量与熔石英玻璃破坏阈值之间的依赖关系, 如图3所示。从图中可以看出激光光子能量对破坏阈值的影响, 数值计算曲线上出现很多台阶。说明光子吸收出现了跃变, 而且激光脉冲越短这种跃变越显著。这种现象的解释是, 雪崩电离的初始电子需要由多光子电离来供应, 就影响了损伤阈值, 所以激光多光子电离是第一个过程, 并且激光的脉冲宽度越窄, 多光子电离越占主导地位。在50 fs的时间尺度上已经有强烈的多光子电离特征, 当禁带宽度恰好是光子能量的整倍数时多光子电离会使破坏阈值降得更低, 这可能是因为出现共振吸收使得效率

提高, 但在实际中禁带不是一个严格的数值, 所以也很难观察到。硅片的表面破坏与熔石英玻璃破坏不同, 在硅片的破坏中最重要的不是  $W_{PI}$  而是  $\rho_{c0}$ 。

为了判断飞秒激光作用后损伤区域的详细形貌特征, 进行了扫描电镜测试。图4为激光能量在接近破坏阈值时对硅片表面作用的形貌照片, 可以清楚地看到上面有很多小点, 而不是从中间开始破坏的一个规则的圆形。可以认为这些小点是以材料表面中的缺陷为中心扩展出来的, 而损伤过程也应该是从缺陷开始的, 因为硅片材料的缺陷中能够提供足够的种子电子来引发雪崩电离。一般硅片中的本征载流子密度大约  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , 计入杂质粒子注量约为  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 而在类似位错这样的表面缺陷中就有  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  个数量级, 已经相当于产生光电离所必需的种子电子的数量级, 因而缺陷提供的种子电子使得光电离所产生的电子的数量不再重要。而在图5

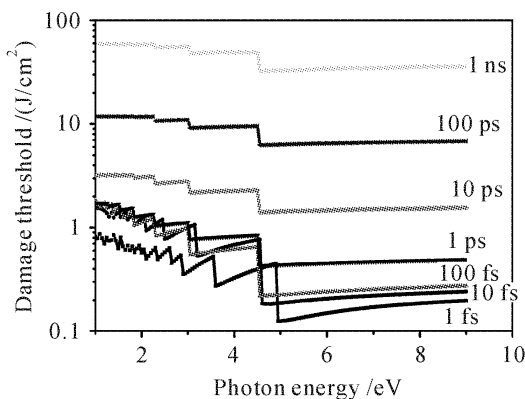


图3 熔石英玻璃的破坏阈值随光子能量变化

Fig. 3 Damage threshold for fused silica as a function of laser photon energy

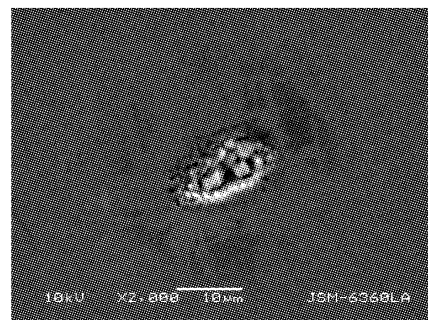


图4 激光对硅片破坏的形貌图片 (激光能量在阈值附近)

Fig. 4 SEM photo of Si wafer damaged by laser pulses near damage threshold

中可以看出激光对熔石英玻璃的破坏则是规则的和一些较为规则的圆形,这可能是由于种子电子是由多光子电离产生的,与材料中的缺陷并没有很大的关系,所以使得脉冲的积累效应并不明显。

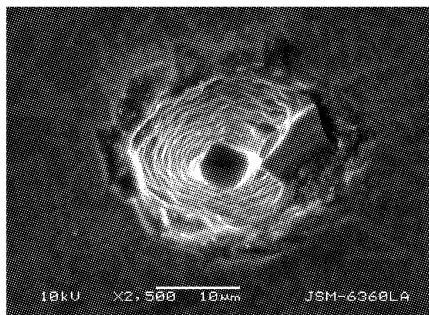


图5 激光对熔石英玻璃破坏的形貌图片

Fig. 5 SEM photo of fused silica damaged by ultrashort laser pulses

## 4 结 论

实验研究了近红外飞秒激光对两种无机硅材料的损伤过程和规律,结果表明50 fs, 800 nm激光对两种代表性硅材料的破坏机制是不同的,即熔石英玻璃是多光子电离产生种子电子引发雪崩电离导致导带电子指数增长达到一定阈值从而产生破坏,而硅片则是由材料中的缺陷直接提供种子电子来引发雪崩电离过程导致材料的破坏。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Gongtang, Wang Xiangtai, Zhang Zeci *et al.*. The plasma emission spectrum of laser-ablated silicon in air [J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23**(1):64~68  
王公堂,王象泰,张恽慈等. 激光烧蚀硅所生成的等离子体发

- 射光谱特性[J]. *中国激光*, 1996, **A23**(1):64~68
- 2 Li Xiaoxi, Jia Tianqing, Feng Donghai *et al.*. The ablation mechanism and ultra-fast dynamics property of lithium fluoride with the ultra-short pulse laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11):1526~1530  
李晓溪,贾天卿,冯东海等. 超短脉冲照射下氟化锂的烧蚀机理及其超快动力学研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(11):1526~1530
- 3 Chen Hongxin, Jia Tianqing, Huang Min *et al.*. Visible-infrared femtosecond laser-induced optical breakdown of 6H-SiC [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3):467~470  
陈洪新,贾天卿,黄敏等. 飞秒激光的波长对SiC材料烧蚀的影响[J]. *光学学报*, 2006, **26**(3):467~470
- 4 Nicolaas Bloembergen. Laser-induced electric breakdown in solids [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1974, **QE-10**(3):375~386
- 5 Danny Perez, Laurent J. Lewis. Ablation of solids under femtosecond laser pulses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(25):255504-1~255504-4
- 6 A. Rouse, C. Rischel, S. Fourmaux *et al.*. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution [J]. *Nature*, 2001, **410**(6824):65~67
- 7 M. Lenzer, J. Kruger, S. Sartania *et al.*. Femtosecond optical breakdown in dielectrics [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(18):4076~4079
- 8 An-Chun Tien, Sterling Backus, Heury Kapteyn *et al.*. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(19):3883~3886
- 9 J. Jasapara, A. V. V. Nampoothiri, W. Rudolph. Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**(4):045117-1~045117-5
- 10 K. K. Thornber. Application of scaling to problems in high-field electronic transport [J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**(1):279~290
- 11 L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave [J]. *Sov. Phys. JETP*, 1965, **20**(5):1307~1314
- 12 C. W. Carr, H. B. Radousky, A. M. Rubenchik *et al.*. Localized dynamics during laser-induced damage in optical materials [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(8):087401-1~087401-4